

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520081151697

UDC\_\_\_\_\_

厦门大学理学硕士学位论文

氮分子配位辅助的金-氢相似性: 金氮二元团簇的理论研究

**Dinitrogen-assisted Gold-Hydrogen Analogy: A Theoretical Investigation of Au/N Binary Clusters**

董婷

指导教师: 吕 鑫 教授

申请学位: 理 学 硕 士

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

论文评阅人: \_\_\_\_\_

厦 门 大 学 化 学 系

2011 年 6 月

---

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

声明人(签名):

年 月 日

---

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

---

厦门大学博硕士论文摘要库

# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	II
第一章 绪 论 .....	1
1.1 概述 .....	1
1.2 金的化学性质 .....	2
1.2.1 金的相对论效应 .....	2
1.2.2 金的配位 .....	3
1.2.3 金与卤素的化学相似性 .....	4
1.2.4 金与氢的化学相似性 .....	5
1.3 金属- N <sub>2</sub> 键 .....	6
1.3.1 氮气的工业以及生物方面重要性 .....	6
1.3.2 金( I )- N <sub>2</sub> 键的本质 .....	7
1.4 金氮二元团簇的实验研究 .....	8
1.5 本文工作 .....	10
参考文献 .....	12
第二章 氮分子配位辅助的金-氢相似性: N <sub>2</sub> 配位的三金阳离子[(AuN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> 、金代二氮烯基阳离子[N <sub>2</sub> (AuN <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> 、金氮宾阳离子[N(AuN <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 、金氮分子[N(AuN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup> 和金铵离子[N(AuN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .....	17
2.1 引言 .....	17
2.2 理论计算方法 .....	18
2.3 结果与讨论 .....	18
2.3.1 [AuN <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 、[Au <sub>2</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> 、[Au <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> 、[Au <sub>3</sub> N <sub>7</sub> ] <sup>0</sup> 和 [Au <sub>4</sub> N <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> 的各种异构体 .....	18
2.3.2 [AuN <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 、[Au <sub>n</sub> N <sub>(2n+1)</sub> ] <sup>+</sup> (n=2-4) 和 [Au <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> 的基态结构 .....	23
2.3.3 金氮二元团簇中 Au-N <sub>2</sub> 键的本质 .....	26
2.3.4 氮分子配位辅助的金-氢相似性 .....	29
2.4 小结 .....	33
参考文献 .....	33
第三章 氮分子配位辅助的金-氢相似性与中等尺寸的金氮二元团簇的“积木” .....	

---

构筑.....	36
3.1 引言.....	36
3.2 理论计算方法.....	36
3.3 结果与讨论.....	37
3.3.1 $[\text{Au}_5\text{N}_9]^0$ 、 $[\text{Au}_6\text{N}_{11}]^+$ 、 $[\text{Au}_7\text{N}_{11}]^0$ 和 $[\text{Au}_7\text{N}_{14}]^+$ 的各种异构体.....	37
3.3.2 $[\text{Au}_5\text{N}_9]^+$ 、 $[\text{Au}_6\text{N}_{11}]^+$ 、 $[\text{Au}_7\text{N}_{11}]^+$ 和 $[\text{Au}_7\text{N}_{14}]^+$ 的“积木”构筑.....	41
3.4 小结.....	43
参考文献.....	43
论文发表情况.....	45
致  谢.....	46

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract in Chinese .....	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Introduction .....	1
1.1 Backgrounds.....	1
1.2 Chemistry of Gold.....	2
1.2.1 Relativistic Effects of Gold .....	2
1.2.2 Coordination to Gold.....	3
1.2.3 The Chemical Analogy between Gold and Halogen .....	4
1.2.4 The Chemical Analogy between Gold and Hydrogen.....	5
1.3 Metal-dinitrogen Bond .....	7
1.3.1 Industrial and Biological Importance of Dinitrogen .....	7
1.3.2 The Nature of The Au( I )-dinitrogen Bond.....	7
1.4 Experimental Study of Au/N Binary Clusters.....	8
1.5 Purposes of Current Work .....	10
References .....	12
Chapter 2 Dinitrogen-assisted Gold-Hydrogen Analogy: Dinitrogen-ligated Triaurum Cation [(AuN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , Aurodiazenylium [N <sub>2</sub> (AuN <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> , Auronitrenium [N(AuN <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , Auroammonia [N(AuN <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup> , and Auroammonium [N(AuN <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> .....	16
2.1 Backgrounds.....	16
2.2 Computational Methods .....	16
2.3 Results and Discussion.....	17
2.3.1 Possible Isomers of Magic-number Clusters [AuN <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , [Au <sub>2</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> , [Au <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> , [Au <sub>3</sub> N <sub>7</sub> ] <sup>0</sup> and [Au <sub>4</sub> N <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> .....	17
2.3.2 Ground-state structures of magic-number clusters [AuN <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , [Au <sub>n</sub> N <sub>(2n+1)</sub> ] <sup>+</sup> (n=2-4) and [Au <sub>3</sub> N <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> .....	22
2.3.3 Nature of Au-N <sub>2</sub> Bonding in The Au/N Binary Clusters.....	25
2.3.4 N <sub>2</sub> -assisted Gold-hydrogen Analogy .....	28
2.4 Conclusions .....	32
References .....	32

---

Chapter 3 Dinitrogen-assisted Gold-Hydrogen Analogy: “Tinker-toy” Construction of Au/N Binary Clusters of Moderate Size .....	35
3.1 Backgrounds.....	35
3.2 Computational Methods .....	35
3.3 Results and Discussion.....	36
3.3.1 Possible Isomers of Magic-number Clusters $[\text{Au}_5\text{N}_9]^0$ , $[\text{Au}_6\text{N}_{11}]^+$ , $[\text{Au}_7\text{N}_{11}]^0$ and $[\text{Au}_7\text{N}_{14}]^+$ .....	36
3.3.2 “Tinker-toy” Construction of Magic-number Clusters $[\text{Au}_5\text{N}_9]^+$ , $[\text{Au}_6\text{N}_{11}]^+$ , $[\text{Au}_7\text{N}_{11}]^+$ and $[\text{Au}_7\text{N}_{14}]^+$ .....	40
3.4 Conclusions .....	42
References .....	42
Papers Published .....	44
Acknowledgement.....	45



## 摘 要

质谱实验表明氮气和高温激光溅射产生的金团簇可以在气相条件下反应生成一系列金氮二元团簇 $[\text{Au}_p\text{N}_q]^+$ 。通过密度泛函方法计算得到的这些团簇的基态结构为  $\text{N}_2$  配位的金代二氮烯基阳离子 $[\text{N}_2(\text{AuN}_2)]^+$ 、金氮宾阳离子 $[\text{N}(\text{AuN}_2)_2]^+$ 、金氮自由基阳离子 $[\text{N}(\text{AuN}_2)_3]^+$ 、金铵离子 $[\text{N}(\text{AuN}_2)_4]^+$  和三金阳离子 $[(\text{AuN}_2)_3]^+$ ，分别与二亚胺氮鎓离子 $[\text{N}_2\text{H}]^+$ 、氨基阳离子 $[\text{NH}_2]^+$ 、氮自由基阳离子 $[\text{NH}_3]^+$ 、铵 $[\text{NH}_4]^+$  和三氢阳离子 $[\text{H}_3]^+$  具有相似性。值得注意的是，在这些金氮二元团簇中存在着 $[\text{AuN}_2]^+$  和  $[\text{H}]^+$  的等瓣相似性，这些团簇中形成的  $\text{Au}^+-\text{N}_2$  键具有较强的共价键性质。并且  $\text{N}_2$  配位的三金阳离子 $[(\text{AuN}_2)_3]^+$  具有 $\sigma$ 芳香性，在金的三元环中心存在一个平面内的三中心双电子键。

对于较大尺寸的金氮二元团簇阳离子 $[\text{Au}_5\text{N}_9]^+$ 、 $[\text{Au}_6\text{N}_{11}]^+$ 、 $[\text{Au}_7\text{N}_{11}]^+$  和  $[\text{Au}_7\text{N}_{14}]^+$ ，理论计算表明，这些团簇的基态结构是用已知小尺寸金氮二元团簇的基态结构像搭积木一样构筑的。

$\text{N}_2$  配位辅助的金-氮相似性也许能够促使利用 $[\text{AuN}_2]^+$  合成子，在气相或液相下合成出类似氢化物结构的含金化合物，为进一步扩展金的化学提供新的方法。

**关键词：**金，氮，密度泛函计算，等瓣相似性，质谱

厦门大学博硕士论文摘要库

---

# Abstract

A series of magic-number Au/N binary cations  $[\text{Au}_p\text{N}_q]^+$  produced by laser vaporization have been observed in mass spectrometry. Quantum chemical calculations revealed that these cations are  $\text{N}_2$ -ligated aurodiazenylium  $[\text{N}_2(\text{AuN}_2)]^+$ , auronitrenium  $[\text{N}(\text{AuN}_2)_2]^+$ , auroammonia cation  $[\text{N}(\text{AuN}_2)_3]^+$ , auroammonium  $[\text{N}(\text{AuN}_2)_4]^+$  and triaurum cation  $[(\text{AuN}_2)_3]^+$ , which are analogous to diazenylium  $[\text{N}_2\text{H}]^+$ , nitrenium  $[\text{NH}_2]^+$ , ammonia radical cation  $[\text{NH}_3]^+$ , ammonium  $[\text{NH}_4]^+$  and trihydrogen cation  $[\text{H}_3]^+$ , respectively. Underlying such unprecedented  $\text{N}_2$ -assisted gold-hydrogen analogy is the isolobal analogy between  $[\text{AuN}_2]^+$  and  $[\text{H}]^+$  as well as the unexpectedly strong, covalent  $\text{Au}^+-\text{N}_2$  dative bond within these cations. In addition, the  $\text{N}_2$ -ligated triaurum cation  $[(\text{AuN}_2)_3]^+$  has an in-plane three-center-two-electron bond pertaining to its  $\text{Au}_3$  core, consequently being  $\sigma$ -aromatic.

For moderate Au/N binary clusters, ie  $[\text{Au}_5\text{N}_9]^+$ ,  $[\text{Au}_6\text{N}_{11}]^+$ ,  $[\text{Au}_7\text{N}_{11}]^+$  and  $[\text{Au}_7\text{N}_{14}]^+$ , the ground-state structures adopt a “tinker-toy” construction from simple units of small size.

Finally, such a dinitrogen-assisted gold-hydrogen analogy involving a  $[\text{AuN}_2]^+$  synthon opens a new way for exploring the chemistry of gold by means of either gas-phase dry chemistry or wet chemistry.

**Keywords:** Gold, Nitrogen, Density functional calculations, Isolobal relationship , Mass spectrometry

厦门大学博硕士论文摘要库

# 第一章 绪论

## 1.1 概述

众所周知，金是一种稳定且具有良好延展性，呈现黄色的贵金属。金元素具有许多独特的化学性质。虽然体相的金是很惰性的，但是人们已经发现含金的化合物以及金的纳米颗粒是具有活性的，可以作为有效的催化剂，应用到许多工业生产及环境保护的重要步骤中，例如低温一氧化碳的氧化，有机基团的选择性氧化，乙烯的氢化，乙炔的氢氯化反应等。<sup>[1]</sup> 金的化合物以及金的纳米颗粒也具有良好的光物理性质，<sup>[2]</sup> 可以应用在生物标记及传感，药物的传递等领域。<sup>[3]</sup> 因此寻找到稳定的金团簇，并且通过组装形成新的纳米材料成为了人们研究的热点。

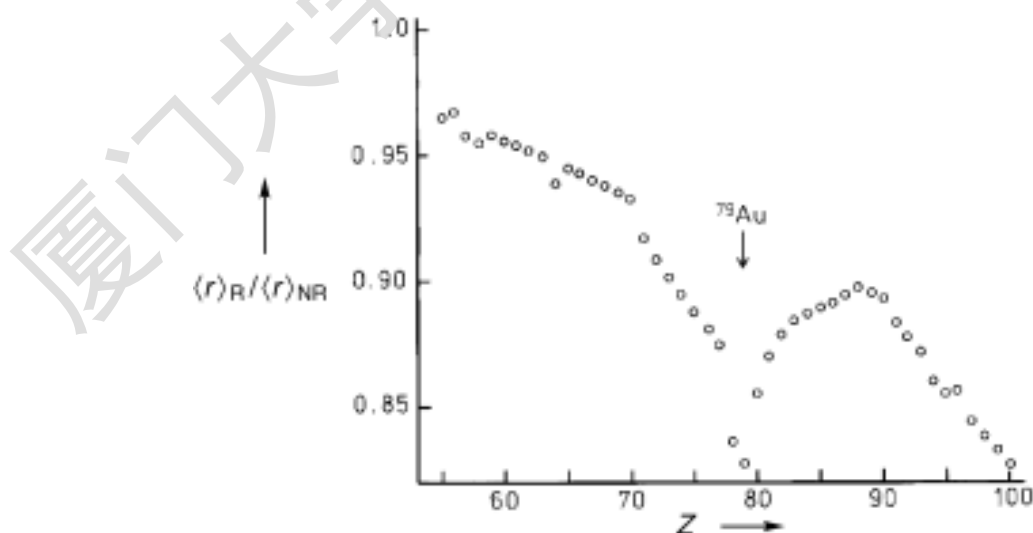
金的性质与其同族的银和铜有着显著的区别，主要原因是金具有强的相对论效应，<sup>[4]</sup> 导致金的 5d 和 6s 的价电子轨道能级差很小，容易发生 sd-杂化。金的电负性很高，甚至与非金属单价氢相接近(金 2.54; 氢 2.20 鲍林标度)。<sup>[5]</sup> 于是出现了金-氢相似性的概念，<sup>[6]</sup> 并且广泛应用到合成化学中。<sup>[1,7]</sup> 自从 1970 年代中期 Mingos<sup>[6a]</sup> 通过比较 $[\text{Au}_n(\text{PR}_3)_n]^{x+}$  和与其具有相似结构的  $\text{H}_n^{x+}$ , 提出有机磷配位的金( $\text{AuPR}_3$ )和氢(H)具有等瓣相似性(Isolobal Analogy) <sup>[8]</sup> 的理论，<sup>[6a,9]</sup>  $\text{AuPR}_3$  合成子便被大量的用来合成含有金的团簇化合物。<sup>[1,7]</sup> 典型的例子有分别与 $[\text{OH}_n]^{(n-2)+}$  ( $n=3,4$ )、 $[\text{NH}_n]^{(n-3)+}$  ( $n=4, 5$ )、 $[\text{CH}_n]^{(n-4)+}$  ( $n=4-6$ ) 和  $[\text{H}_3\text{N}-\text{NH}_3]^{2+}$  具有相似性的 $[\text{O}(\text{AuPPh}_3)_n]^{(n-2)+}$  ( $n=3,4$ )、<sup>[10]</sup>  $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_n]^{(n-3)+}$  ( $n=4, 5$ )、<sup>[11]</sup>  $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_n]^{(n-4)+}$  ( $n=4-6$ ) <sup>[12]</sup> 和 $[\text{N}_2(\text{AuPR}_3)_6]^{2+}$ 。<sup>[13]</sup> 有机磷  $\text{PR}_3$  配位辅助的金-氢相似性已经广泛的应用于常规的化学合成中。除此之外，Wang 等人发现在一系列硅金二元团簇 $[\text{Si}_m\text{Au}_n]$  ( $m=1,2; n=2-4$ )中，存在没有配体辅助的单纯的金-氢相似性。<sup>[14]</sup> 这个发现意味着简单的金-氢相似性也许很快可以应用到气相的干化学合成中。同时也启发人们寻找到更多的金-氢相似性的例子，并且将其应用到化学合成过程中。

## 1.2 金的化学性质

金是金属中的贵族，体相的金有闪耀的金色光辉和稳定的化学性质。金的化学在不断的扩展，尤其是金团簇以及金纳米颗粒具有特殊的化学活性。通过控制金属团簇的形状、大小和掺杂情况可以更好的调控金纳米材料的电子特性，设计并合成出特定而有效的催化剂。因而对于金团簇和金纳米材料的结构和电子性质等方面的理论研究就显得尤为重要。而金元素具有独特化学性质的原因是金受到强的相对论效应的影响。

### 1.2.1 金的相对论效应

金元素具有强的相对论效应是其具有独特性质的本质原因。金的相对论效应比与它相邻的元素，甚至是质子数小于 100 的其它元素都大。相对论效应可以理解为高速运动的电子更加靠近重的原子核时，质量增加，由此产生径向收缩以及能量的稳定。<sup>[15]</sup> 主要是 s, p 轨道的收缩，并导致原子核的屏蔽效应增强，因此 d, f 轨道径向分布出现膨胀，能量升高不稳定化。金的相对论效应导致金的 6s 轨道的收缩，图 1-1<sup>[16]</sup> 反应了质子数从 55 到 100 的元素中，金的 6s 轨道收缩程度最大。金的 5d 和 6s 价电子轨道能级差很小，容易发生 sd-杂化。



**Figure 1-1.** The ratio of relativistic and nonrelativistic 6s shell radii in the atomic ground states of the elements 55-100. (Extracted from reference 16)

相对论效应可以解释元素周期表中第五周期和第六周期元素的一些特性。一个典型的例子就是金和同族的银的差别。由于金具有更强的相对论效应,使得金和配体的单键键长与相应的银和配体单键的键长相似或者更短,也就是说金和配体形成的键相对更强。<sup>[4a,17]</sup> 元素周期表中的第一副族元素(即金,银,铜三种元素)中,金受到相对论效应的影响最大。可以说银是最“正常”的。正如前面所提到的,金由于收到强的相对论效应的影响而显示出许多特性。铜有紧密的 d 壳层及强的电子间排斥,也许与铜的棕色和二价的  $\text{Cu}^{\text{II}}$  的存在有关。

### 1.2.2 金的配位

许多有机基团,例如有机磷、硫醇盐和卤化物都是金的一些常见配体。甚至惰性气体氙都可以与金的阳离子形成强的化学键。

对于  $\text{Au}^+ \text{-L}$  体系, Schwerdtfeger 等人<sup>[18]</sup> 研究了  $\text{Au-X}$  卤化物体系, Schröder 等人<sup>[19]</sup> 预测了  $\text{Au-Xe}$  键, 并且确定了  $\text{Au}^+$  在气相下与各种配体成键的强度顺序。结合实验以及理论计算的结果,<sup>[20,21]</sup> 对于  $\text{Au}^+ + \text{L} \rightarrow \text{AuL}^+$  反应, 金属和配体的成键强弱顺序为:  $\text{L} = \text{Xe} < \text{C}_6\text{F}_6 < \text{H}_2\text{O} < \text{CO} < \text{H}_2\text{S} < \text{CH}_3\text{CN} \approx \text{C}_2\text{H}_4 \approx \text{NH}_3 \approx \text{CH}_3\text{NC} < \text{CH}_3\text{SCH}_3 < \text{PH}_3$ 。

对于  $\text{L-Au-L}$  体系, 典型的例子是  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{L} = \text{CN}^-$ 。<sup>[22]</sup> 在这种“非典型”的羰基化合物中, C-O 的伸缩频率比自由的 CO 分子( $2143\text{cm}^{-1}$ )<sup>[23,24]</sup> 高。Frenking 等人第一次对  $\text{AuCN}$  分子的结构和键的性质进行了理论研究。<sup>[25]</sup> Pyykkö 等人对该体系进行了更高精度的量子力学计算, 认为  $\text{Au-C}$  键存在着多重键的特性, 因为  $\text{Au-C}$  键的键长只比三键的共价半径长一点。<sup>[26]</sup>  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  离子具有较高的稳定性, Wang 等人结合光电子能谱和高精度的理论计算证明了  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  体系中  $\text{Au-C}$  键的共价键性质, 而  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  离子稳定性的根源是金的强相对论效应, 使得金容易发生 sd-杂化, 可以形成具有多重键性质的共价键。<sup>[27]</sup>

对于金和水的配位, 目前还没有发现液态的  $\text{Au}^{\text{I}}$  和  $\text{Au}^{\text{III}}$  体系的存在。有趣的是, Poisson 等人实验观测到气相  $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n \leq 10$ ) 离子的存在。<sup>[28]</sup> Feller<sup>[29]</sup> 等人研究了气相的  $[\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_n]$  ( $n=1-4$ ) 体系, 发现  $n=1$  时, 该体系是非平面结构。第一个水分子和第二个水分子有递增的结合焓, 大约为  $167\text{kJ mol}^{-1}$  ( $40\text{kJ mol}^{-1}$ ), 而第三个和第四个水分子的结合焓只有不到其一半。而且后续的水分子结合到

之前的水分子上，而不是金原子中心。

使用氨的溶剂和恰当的氧化剂，例如碘，可以过滤金。MP2 和 CCSD(T) 的理论计算都表明 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_n]^+$  体系中，金和两个  $\text{NH}_3$  配体形成的二配位化合物是最稳定的。<sup>[30]</sup>

有机磷配体  $\text{PR}_3$  是金最重要的配体之一。在  $[\text{Au}(\text{PH}_3)_n]^+$  或者  $[\text{ClAu}(\text{PH}_3)_n]$  体系中，线性的二配位键明显比三配位或者四配位的强。<sup>[31]</sup>

在三苯基磷配位金的  $[\text{N}(\text{AuPR}_3)_4]^+$  离子中，固体形态( $\text{R}=\text{Ph}$ )<sup>[11a]</sup> 和用 MP2 计算( $\text{R}=\text{H}$ )<sup>[32]</sup> 的结果都是近似的正四面体构型，类似铵的结构。而其价等电子体  $[\text{As}(\text{AuPh}_3)_4]^+$  离子在固体形态<sup>[11c]</sup> 和用 MP2 计算<sup>[35]</sup> 的结果却是四角锥结构，这种结构的改变是因为“亲金作用”(Aurophilic)。人们很早就发现了化合物中在两个或者更多的单价的  $\text{Au}^{\text{I}}$  之间存在着明显的吸引力。观测到的典型 Au-Au 之间的原子间距大约是 300(25) pm，通过变温核磁共振谱学检测到一个金原子对之间的相互作用强度在 29-46  $\text{kJ mol}^{-1}$  范围内，可以和一个强的氢键相当。<sup>[33]</sup> Schmidbaur 把这种现象称为“亲金作用”(Aurophilic)。<sup>[34]</sup> 在一个金(I)四配位的化合物中，这种金原子之间的吸引作用甚至强到有可能改变整个分子的结构。 $[\text{As}(\text{AuPh}_3)_4]^+$  阳离子的中心原子 As 半径较大，金属和金属之间距离很近，“亲金作用”较强，因而不是典型的正四面体构型，而是四角锥结构。<sup>[11c]</sup> 因此说明“亲金作用”的强度超过了中心原子通过  $\text{sp}^3$  杂化形成正四面体结构的趋势。

### 1.2.3 金与卤素的化学相似性

由于金的强的相对论效应，使得 6s 轨道稳定，金有很高的电子亲和能，可以与卤素相当。一种半导体金化物  $\text{BaAu}_2$  在 1938 年被 Biltz 和 Weibke 合成。<sup>[35]</sup> 1943 年 Sommer 等人发现了固体的  $\text{RbAu}$  和  $\text{CsAu}$  化合物。<sup>[36,37]</sup>

2003 年 Gagliardi<sup>[38]</sup> 预测了一系列四面体的金化物体系 $[\text{MAu}_4]$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{U}$ )，金化物离子体系的尺寸是介于 Br 和 I，但是键的强度是比真正的卤素(从 F 到 I) 都要弱一些。

如果 Au 可以看做是卤素，那么  $\text{Au}^+$  (或者是等电子的 Pt) 就可以被看做是氧族元素。<sup>[39]</sup> 质谱实验观测到的 $[\text{CAu}]^+$ 、 $[\text{CAu}_2]^{2+}$  和 $[\text{CAu}_3]^+$  分别与  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库